

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 18 日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/075052 A1

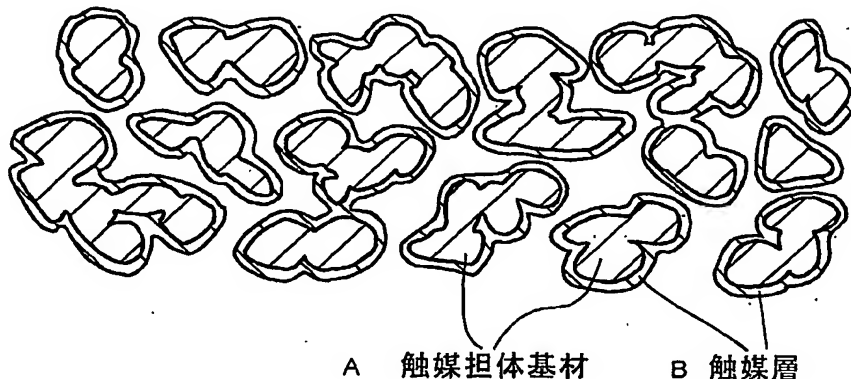
- (51) 国際特許分類⁷: B01D 39/14, 53/94, B01J 35/04
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002530
(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 10 日 (10.02.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-033918 2004 年 2 月 10 日 (10.02.2004) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社キャタラー (CATALER CORPORATION) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県小笠郡大東町千浜 7 8 0 0 番地 Shizuoka (JP). トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
(72) 発明者; および
(73) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 辻 誠 (TSUJI,

- Makoto) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県小笠郡大東町千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 沖 大祐 (OKI, Daisuke) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県小笠郡大東町千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 鈴木 重治 (SUZUKI, Juji) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
(74) 代理人: 大川 宏 (OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目 2 番 5 号 Aichi (JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

/ 続葉有 /

(54) Title: FILTER CATALYST AND ANALYZING METHOD FOR ITS CATALYST LAYER

(54) 発明の名称: フィルタ触媒およびその触媒層の解析方法



A CATALYST CARRIER BASE MATERIAL
B CATALYST LAYER

(57) Abstract: A filter catalyst in which the blocking of air holes by a catalyst layer is prevented. The filter catalyst comprises a catalyst carrier base material and a catalyst layer, characterized in that the SEM picture of the section of the filter catalyst is taken, and the ratio between the number of pixels forming the outer periphery of the catalyst layer and the number of pixels forming the catalyst layer is at least 0.5 in a processed image obtained by image-processing on the SEM picture. An analyzing method comprising image-processing on the section of a filter catalyst, and determining the ratio between the number of pixels forming the outer periphery of the catalyst layer and the number of pixels forming the catalyst. The filter catalyst has the effect of limiting a rise in pressure loss caused when sufficient amounts of particulates are deposited. The analyzing method can analyze the uniformity of the catalyst layer of the filter catalyst.

/ 続葉有 /



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 触媒層による通気孔の閉塞が抑制されたフィルタ触媒を提供すること。本発明のフィルタ触媒は、触媒担体基材と、触媒層と、を有するフィルタ触媒において、フィルタ触媒の断面のSEM写真を撮影し、SEM写真に画像処理を施した処理画像で触媒層の外周を形成するピクセル数と、触媒層を形成するピクセル数との比が0.5以上であることを特徴とする。本発明の解析方法は、フィルタ触媒の断面に画像処理を施して触媒層の外周を形成するピクセル数と、触媒層を形成するピクセル数との比を求める。本発明のフィルタ触媒は、十分なパティキュレートが堆積したときの圧損の上昇を抑えることができる効果を有する。また、本発明の解析方法は、フィルタ触媒の触媒層の均一性を解析できる。

明細書

フィルタ触媒およびその触媒層の解析方法

技術分野

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガスに含まれている物質のうち少なくともパティキュレートを除去し、排気ガスを浄化するフィルタ触媒に関する。

背景技術

ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガスには、パティキュレートが含まれている。パティキュレートには、人体に有害な物質が含まれており、これを除去することが環境上の課題となっている。

パティキュレートの除去には、フィルタ触媒が用いられている。フィルタ触媒は、たとえば、特開平9-173866号公報、特開平9-220423号公報、特開平9-276708号公報および特開2002-295228号公報に示されている。従来のフィルタ触媒は、連続した細孔を有する多孔質セラミックスよりなる触媒担体基材上に、アルミナ等よりなる担持層と、担持層に担持した触媒金属とからなる触媒層を形成した構造を有している。そして、フィルタ触媒は、触媒担体基材の連続した細孔から形成された通気孔を排気ガスが通過するときに、パティキュレートを捕捉する。触媒層が捕捉したパティキュレートを分解する。このとき、フィルタ触媒に排気ガスが通過するだけの通気孔が形成されていないと、捕捉したパティキュレートが堆積して通気孔を塞ぎ、排気ガスの通過時に圧損が増加する。圧損を低減するために通気孔の開口径を大きくすると、パティキュレートを捕捉できなくなる。

従来のフィルタ触媒には、触媒担体基材上に形成された触媒層が触媒担体基材の細孔の開口径を狭くして通気孔が十分な開口径を有さなくなったり、通気孔が開口しなくなる（閉塞する）という問題があった。具体的には、フィルタ触媒の触媒層は、アルミナ等の粒子が分散したスラリーを調製し、このスラリーを触媒担体基材に塗布し、乾燥・焼成することで担持層を形成し、その後触媒金属を担持させることで製造されている。スラリーの触媒担体基材への塗布時には、スラリーが触媒担体基材の細孔の内部にまで十分に侵入しないため、触媒担体基材の

細孔の開口部近傍に偏って存在していた。この状態で乾燥・焼成して触媒層が形成されるため、通気孔の開口部の縮径や閉塞が生じ、フィルタ触媒として十分な通気孔が形成できなくなっていた。

発明の開示

本発明は上記実状に鑑みてなされたものであり、触媒層による通気孔の閉塞が抑制されたフィルタ触媒を提供することを課題とする。

上記課題を解決するために本発明者らはフィルタ触媒について検討を重ねた結果、触媒担体基材上に触媒層が形成されたフィルタ触媒の断面における触媒層の外周の長さと断面積の比を0.5以上とすることで上記課題を解決できることを見出した。

本発明のフィルタ触媒は、連続した細孔を有する耐熱性多孔質体よりなる触媒担体基材と、触媒担体基材の表面上に形成されたパティキュレートを燃焼する触媒層と、を有するフィルタ触媒において、フィルタ触媒の断面のSEM写真を電子データ化し、電子データ化された画像で触媒層の外周を形成するピクセル数と、触媒層を形成するピクセル数との比が0.5以上であることを特徴とする。

電子データ化された画像は、1～3 μm /ピクセルの倍率の画像であることが好ましい。

また、本発明のフィルタ触媒の触媒層の解析方法は、連続した細孔を有する耐熱性多孔質体よりなる触媒担体基材と、触媒担体基材の表面上に形成されたパティキュレートを燃焼する触媒層と、を有するフィルタ触媒の触媒層の状態を解析するフィルタ触媒の触媒層の解析方法であって、フィルタ触媒の断面のSEM写真を電子データ化し、電子データ化された画像において触媒層の外周を形成するピクセル数と、触媒層を形成するピクセル数との比からコート状態を解析することを特徴とする。

電子データ化された画像は、1～3 μm /ピクセルの倍率の画像であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、触媒層にムラがあるフィルタ触媒の拡大断面図である。

図2は、触媒層にムラがあるフィルタ触媒の拡大断面図である。

図 3 は、本発明のフィルタ触媒の拡大断面図である。

図 4 は、触媒担体基材の端面を示した上面図である。

図 5 は、実施例 1 のフィルタ触媒の S E M 写真である。

図 6 は、実施例 1 のフィルタ触媒の触媒層を抽出した処理画像である。

図 7 は、実施例 1 のフィルタ触媒の触媒層の外周の輪郭部分を抽出した処理画像である。

図 8 は、実施例 2 のフィルタ触媒の S E M 写真である。

図 9 は、実施例 2 のフィルタ触媒の触媒層を抽出した処理画像である。

図 10 は、実施例 2 のフィルタ触媒の触媒層の外周の輪郭部分を抽出した処理画像である。

図 11 は、実施例 3 のフィルタ触媒の S E M 写真である。

図 12 は、実施例 3 のフィルタ触媒の触媒層を抽出した処理画像である。

図 13 は、実施例 3 のフィルタ触媒の触媒層の外周の輪郭部分を抽出した処理画像である。

図 14 は、実施例 4 のフィルタ触媒の S E M 写真である。

図 15 は、実施例 4 のフィルタ触媒の触媒層を抽出した処理画像である。

図 16 は、実施例 4 のフィルタ触媒の触媒層の外周の輪郭部分を抽出した処理画像である。

図 17 は、比較例のフィルタ触媒の S E M 写真である。

図 18 は、比較例のフィルタ触媒の触媒層を抽出した処理画像である。

図 19 は、比較例のフィルタ触媒の触媒層の外周の輪郭部分を抽出した処理画像である。

図 20 は、フィルタ触媒の圧損の測定結果を示したグラフである。

図 21 は、触媒層の均一性と圧損との関係を示したグラフである。

図 22 は、触媒層の平均細孔径と圧損との関係を示したグラフである。

図 23 は、触媒層の気孔率と圧損との関係を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に、前記発明をさらに具体的に示した発明やこれら発明の実施の形態について説明する。

(発明の実施の形態)

(フィルタ触媒)

本発明のフィルタ触媒は、触媒担体基材と、触媒層と、を有する。

触媒担体基材は、連続した細孔を有する耐熱性多孔質体よりなる。触媒担体基材の連続した細孔から排気ガスが通過する通気孔が形成される。

触媒層は、触媒担体基材の表面上に形成されパティキュレートを捕捉するとともに捕捉したパティキュレートを燃焼する。触媒層がパティキュレートを捕捉し燃焼することで、排気ガス中のパティキュレートを除去できる。

本発明のフィルタ触媒は、フィルタ触媒の断面のSEM写真を撮影し、SEM写真を電子データ化した処理画像で、触媒層の外周を形成するピクセル数と、触媒層を形成するピクセル数との比が0.5以上である。すなわち、フィルタ触媒の断面における触媒層の外周の長さ、触媒層の断面面積の比が0.5以上である。なお、フィルタ触媒の断面における触媒層の外周とは、触媒層の表面だけでなく触媒層と触媒担体基材の界面も含む。触媒層の外周の長さ、触媒層の面積の比が0.5以上となることで、触媒層が触媒担体基材の表面上に均一に形成され、触媒層の厚さにかたよりが生じなくなる。触媒層の外周の長さ、触媒層の面積の比が0.5未満となると、触媒担体基材の細孔を触媒層が閉塞したり、十分な開口径を有さない通気孔を形成したり、触媒層が形成されずに触媒担体基材が露出するようになり、フィルタ触媒として用いられたときに圧損が大きくなるばかりでなく、PMとの接触面積が小さくなりPMの浄化性能が低下する。

一般的に、同じ面積の図形においては、その図形の形状が平たくなる（扁平化する）ほど、外周長さ／面積の比が大きくなる。外周長さ／面積の比が最も小さな図形は円である。そして、このことをフィルタ触媒の触媒層の断面に当てはめると、触媒層の断面面積が図形の面積に相当し、図形の外周長さが触媒層の断面の外周の長さに相当する。触媒層は、フィルタ触媒において捕捉されたパティキュレートを燃焼するために十分な担持量で触媒担体基材上に形成されており、ある一定以上の断面面積を有することとなる。そして、触媒担体基材の表面上の触媒層が一定の断面面積を有するときに、触媒層の外周の長さ／面積の比が小さくなる（触媒層の外周の長さが短くなる）と、触媒担体基材の表面における触媒層の厚

さが厚くなり、触媒担体基材の対向した細孔の壁面に触媒層が到達して触媒担体基材の細孔を閉塞するようになる（図1および2に示した状態）。対して、触媒層の外周の長さ／面積の比が大きくなる（触媒層の外周の長さが長くなる）と、触媒担体基材の表面における触媒層の厚さが薄くなり、触媒担体基材の表面を被覆する被覆面積が増加する。そして、触媒層の外周の長さ／面積の比が0.5以上となると、触媒担体基材の表面を露出させることなく表面上に均一に触媒層が形成されるようになる（図3に示した状態）。触媒担体基材の表面上に均一に触媒層が形成されると、フィルタ触媒は、十分な触媒層量を有しかつ十分な開口量の通気孔を有することとなる。なお、上記した図2および3は、図1のフィルタ触媒のセル壁を拡大した拡大図と同様な拡大図である。

フィルタ触媒の断面における触媒層の外周の長さおよび触媒層の面積は、フィルタ触媒の断面のSEM写真を電子データ化し、その画像におけるピクセル数から求める。SEM写真からフィルタ触媒の断面における触媒層の外周の長さ、面積を得ることで、触媒層の外周の長さ、面積の比を求めることができる。なお、画像処理が施される電子データ化されたSEM写真は、プリントされたSEM写真をスキャナで取り込む方法や、撮影データを直接電子データ化して用いてもよい。

ピクセル数を数えられる画像は、1～3 μm ／ピクセルの倍率の画像である。より好ましくは、1.6～2 μm ／ピクセルの画像である。

本発明のフィルタ触媒は、触媒担体基材および触媒層を有し、上記構成を有するものであればその材質および製造方法が特に限定されるものではない。

触媒担体基材は、従来のフィルタ触媒において触媒担体基材として用いられている基材を用いることができる。たとえば、コーディエライト、SiC、その他の耐熱性のセラミックスよりなるウォールフローDPF（ディーゼルパティキュレートフィルタ）、セラミックスフォームフィルタ、メタル不織布DPFを用いることができる。

触媒層は、フィルタ触媒が捕捉したパティキュレートを燃焼できるものであれば特に限定されるものではない。触媒層は、耐熱性無機酸化物よりなる担持層と、担持層に担持された触媒金属と、からなることが好ましい。

担持層を形成する耐熱性無機酸化物としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 などの遷移金属酸化物、希土類元素酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物やこれらの複合酸化物の一種以上をあげることができる。また、触媒金属としては、Pt、Pd、Rh、Ir、Ag、Au等の貴金属の少なくとも一種をあげることができる。

本発明のフィルタ触媒は、たとえば、以下の製造方法により製造することができる。

まず、担持層の原料となる酸化物からスラリーを調製する。このとき、スラリーを構成する酸化物は、酸化物の全体量を100wt%としたときに、1 μm 以下の粒径の粒子が70wt%以上となるように調製された。

このスラリーを触媒担体基材にコートした。触媒担体基材の（見かけの）容積1リットルあたりのコート量（酸化物換算）が、1 μm 以下の粒径の粒子が70～90wt%の場合には150g以下が好ましく、90wt%を超えると200g以下であることが好ましい。スラリーのコート量は、コートの前後の重量から求めた。

触媒担体基材へのスラリーのコートは、スラリーを触媒担体基材の表面に塗布した後に、過剰なスラリーを取り除き、スラリーを乾燥させた後に焼成することで行なわれた。スラリーのコートにより担持層が形成された。つづいて、触媒金属水溶液に浸漬、焼成して触媒金属を担持させた。

以上の手順により、本発明のフィルタ触媒を製造することができる。

（フィルタ触媒の触媒層の解析方法）

本発明のフィルタ触媒の触媒層の解析方法は、連続した細孔を有する耐熱性多孔質体よりなる触媒担体基材と、触媒担体基材の表面上に形成されたパーティキュレートを燃焼する触媒層と、を有するフィルタ触媒の触媒層の状態を解析するフィルタ触媒の触媒層の解析方法である。そして、フィルタ触媒の断面のSEM写真を電子データ化し、電子データ化された画像において触媒層の外周を形成するピクセル数と、触媒層を形成するピクセル数との比からコート状態を解析する。

上記したように、フィルタ触媒において触媒担体基材上に形成された触媒層の厚さの均一性は、フィルタ触媒の浄化性能に高い相関性を有している。すなわち、

触媒層の厚さの均一性が高いことが求められている。

そして、上記したように、触媒層の厚さの均一性は、触媒層の断面における外周長さ／面積の比で規定できる。触媒層の外周の長さ／面積の比が小さくなる（触媒層の外周の長さが短くなる）と、触媒担体基材の表面における触媒層の厚さが厚くなり、触媒層の厚さの均一性が低下する。触媒層の外周の長さ／面積の比が大きくなる（触媒層の外周の長さが長くなる）と、触媒担体基材の表面における触媒層の厚さが薄くなり、触媒担体基材の表面を被覆する被覆面積が増加し、触媒層の均一性が向上する。

フィルタ触媒の断面における触媒層の外周の長さおよび触媒層の面積は、フィルタ触媒の断面のSEM写真を電子データ化し、その画像におけるピクセル数から求める。SEM写真からフィルタ触媒の断面における触媒層の外周の長さおよび面積を得ることで、触媒層の外周の長さおよび面積の比を求めることができる。なお、画像処理が施される電子データ化されたSEM写真は、プリントされたSEM写真をスキャナで取り込む方法や、撮影データを直接電子データ化して用いてもよい。

ピクセル数を数えられる画像は、 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ ／ピクセルの倍率の画像である。より好ましくは、 $1.6 \sim 2 \mu\text{m}$ ／ピクセルの画像である。

実施例

以下、実施例を用いて本発明を説明する。

本発明の実施例としてフィルタ触媒の製造を行った。

（実施例1）

まず、アルミナ（ Al_2O_3 ）粉末750g、チタニア（ TiO_2 ）粉末750g、水2000gを秤量し、両粉末よりなる混合粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。混合粉末全体を100wt%としたときに、 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒径の粒子が77%となっていた。

つづいて、スラリーを触媒担体基材にコートした。触媒担体基材は、厚さが $300 \mu\text{m}$ のセル壁で区画された軸方向に伸びるセルを48セル/ cm^2 （約300セル/ inch^2 ）で有する略円柱状の見かけの容積が2リットルのコーディエライト製の触媒担体基材（デンソー製）である。この触媒担体基材1は、各セ

ルの両端部に形成された2つの開口部のうち1つは、封止材によって交互に封止されている。つまり、多数あるセルのうち、約半数のものは一方の端面において開口し、残りのものは他方の端面において開口している。触媒担体基材の端面において、封止されたセル2と開口したセル3とが交互に並んでいる。従って、触媒担体基材の端面は、市松模様状になっている。触媒担体基材を図4に示した。

スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例において過剰なスラリーの除去は、一方の端部を大気圧に他方の端部を（大気圧－10KPa）の圧力として両端の圧力差が10KPaとなるようにした状態で5～30秒間保持してスラリーを吸引し、その後、他方の端部の圧力を大気圧に戻し5～30秒間保持する圧力変動を繰り返すことでなされた。この圧力変動は、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本実施例の製造時における圧力変動は、両端部のそれぞれの端部側からスラリーの吸引を行ったため2回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、スラリーのコート前より300g増加していた。すなわち、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150gの担持量で担持層が形成された。アルミナおよびチタニアは、それぞれ触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり75gの担持量で担持された。

そして、1.5g/LでPtを含むPt硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり3gの担持量でPtが担持された。

以上の手順により、実施例1のフィルタ触媒が製造された。

（実施例2）

スラリーの酸化物をチタニアのみで150gとした以外は、実施例1と同様にして本実施例のフィルタ触媒を製造した。

チタニア粉末1500g、水2000gを秤量し、チタニア粉末を水に投入、

攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。チタニア粉末全体を100wt%としたときに、1 μ m以下の粒径の粒子が75%となっていた。

スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去し後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例においてスラリーの除去は、一方の端部を大気圧に他方の端部を（大気圧-10KPa）の圧力として両端の圧力差が10KPaとなるようにした状態で5～30秒間保持してスラリーを吸引し、その後、他方の端部の圧力を大気圧に戻し5～30秒間保持する圧力変動を繰り返すことでなされた。この圧力変動は、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本実施例の製造時には、実施例1のときと同様に圧力変動は2回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、スラリーのコート前より300g増加していた。すなわち、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150gの担持量でチタニアが担持された。

そして、1.5g/LでPtを含むPt硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり3gの担持量でPtが担持された。

以上の手順により、実施例2のフィルタ触媒が製造された。

（実施例3）

スラリーの酸化物をアルミナのみで1500gとした以外は、実施例1と同様にして本実施例のフィルタ触媒を製造した。

アルミナ粉末1500g、水2000gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。アルミナ粉末全体を100wt%としたときに、1 μ m以下の粒径の粒子が75%となっていた。

スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。

なお、本実施例においてスラリーの除去は、一方の端部を大気圧に他方の端部を（大気圧－10 KPa）の圧力として両端の圧力差が10 KPaとなるようにした状態で5～30秒間保持してスラリーを吸引し、その後、他方の端部の圧力を大気圧に戻し5～30秒間保持する圧力変動を繰り返すことでなされた。この圧力変動は、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本実施例の製造時には、実施例1のときと同様に圧力変動は2回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、スラリーのコート前より300 g増加していた。すなわち、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150 gの担持量でアルミナが担持された。

そして、1.5 g/LでPtを含むPt硝酸塩水溶液を調製し、コートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり3 gの担持量でPtが担持された。

以上の手順により、実施例3のフィルタ触媒が製造された。

（実施例4）

アルミナ粉末750 g、チタニア粉末750 g、水2000 gを秤量し、両粉末よりなる混合粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。混合粉末全体を100 wt%としたときに、1 μm以下の粒径の粒子が94%となっていた。

スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例においてスラリーの除去は、一方の端部を大気圧に他方の端部を（大気圧－10 KPa）の圧力として両端の圧力差が10 KPaとなるようにした状態で5～30秒間保持してスラリーを吸引し、その後、他方の端部の圧力を大気圧に戻し5～30秒間保持する圧力変動を繰り返すことでなされた。この圧力変動は、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本実施例の製造時には、実施例1のときと同様に圧力変動は2回で

あった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、スラリーのコート前より400g増加していた。すなわち、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり200gの担持量で酸化物が担持された。このとき、アルミナおよびチタニアは、それぞれ触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり100gの担持量で担持された。

そして、1.5g/LでPtを含むPt硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり3gの担持量でPtが担持された。

以上の手順により、実施例4のフィルタ触媒が製造された。

(比較例)

アルミナ粉末750g、チタニア粉末750g、水2000gを秤量し、両粉末よりなる混合粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。混合粉末全体を100wt%としたときに、1μm以下の粒径の粒子が77%となっていた。

つづいて、スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを吹き払った後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例においてスラリーの吹き払いは、実施例1と同じ方法で行われた。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、スラリーのコート前より400g増加していた。すなわち、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり200gの担持量で酸化物が担持された。このとき、アルミナおよびチタニアは、それぞれ触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり100gの担持量で担持された。

そして、1.5g/LでPtを含むPt硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リット

ルあたり 3 g の担持量で P t が担持された。

以上の手順により、比較例のフィルタ触媒が製造された。

なお、本比較例は、触媒層を製造するときに用いられた粉末粒子のうち 1 μ m 以下の粒径の粒子の量が少なくなっている。

(フィルタ触媒の観察)

まず、実施例および比較例のフィルタ触媒を軸方向に切断し、セル壁の断面の SEM 写真 (100 倍) を撮影した。この SEM 写真においては、100 μ m が 1 cm に拡大されている。

つづいて、SEM 写真をスキャナを用いて電子データ化した。1 cm あたり 55 ピクセルの解像度 (1.8 μ m / ピクセル) でスキャナ (エプソン製、商品名 : ES-9000H) を作動させて電子データ化を行った。

電子データ化された SEM 写真に画像処理を施して、触媒層を抽出した。触媒層の抽出は、輝度による二値化で行われた。そして、触媒層の面積をピクセル数で測定した (触媒層を構成するピクセル数を数えた)。

つづいて、触媒層の外周の輪郭部分を抽出し、そのピクセル数を測定した。

実施例 1 のフィルタ触媒の電子データ化した SEM 写真を図 5 に、触媒層を抽出した処理画像を図 6 に、触媒層の外周の輪郭部分を抽出した処理画像を図 7 に示した。

実施例 2 のフィルタ触媒の電子データ化した SEM 写真を図 8 に、触媒層を抽出した処理画像を図 9 に、触媒層の外周の輪郭部分を抽出した処理画像を図 10 に示した。

実施例 3 のフィルタ触媒の電子データ化した SEM 写真を図 11 に、触媒層を抽出した処理画像を図 12 に、触媒層の外周の輪郭部分を抽出した処理画像を図 13 に示した。

実施例 4 のフィルタ触媒の電子データ化した SEM 写真を図 14 に、触媒層を抽出した処理画像を図 15 に、触媒層の外周の輪郭部分を抽出した処理画像を図 16 に示した。

比較例のフィルタ触媒の電子データ化した SEM 写真を図 17 に、触媒層を抽出した処理画像を図 18 に、触媒層の外周の輪郭部分を抽出した処理画像を図 1

9に示した。

触媒層の面積および外周のピクセル数の測定結果を表1に示した。なお、（触媒層のピクセル数）／（外周の輪郭部分のピクセル数）で示される値を触媒層の均一性として表1に示した。

さらに、実施例および比較例のフィルタ触媒の平均細孔径および気孔率を測定し、表1にあわせて示した。平均細孔径および気孔率の測定は、水銀ポロシメータ（島津製作所製、商品名：オートポアー9200）を用いて行われた。なお、細孔構造の測定における水銀ポロシメータの操作は、0～200MPaの間で水銀圧入圧力を上昇させていくことで行われた。

【表1】

| | 触媒層ピクセル数 | 触媒層外周ピクセル数 | 均一性 | 平均細孔径 (μm) | 気孔率 (%) |
|------|----------|------------|-------|------------|---------|
| 実施例1 | 17190 | 10865 | 0.632 | 17.2 | 55.9 |
| 実施例2 | 17927 | 11477 | 0.640 | 19.5 | 54.1 |
| 実施例3 | 17990 | 9521 | 0.535 | 18 | 55 |
| 実施例4 | 23286 | 14481 | 0.622 | 17.5 | 53.2 |
| 比較例 | 29597 | 13258 | 0.448 | 16.3 | 53 |

表1より、各実施例のフィルタ触媒は均一性を示す値が0.5以上を有しているが、比較例のフィルタ触媒の均一性は0.448と低い値となっている。また、この均一性は、フィルタ触媒の平均細孔径や気孔率によらないことがわかる。

（圧損の測定）

実施例および比較例のフィルタ触媒の圧損を測定した。

まず、排気量が2リットルの加給式直噴ディーゼルエンジンを有する車両の排気系に（圧損を測定される）フィルタ触媒を設置した。このとき、排気系のフィルタ触媒の前後には圧力センサが取り付けられた。そして、1800rpmの回転数での定常運転を行った。フィルタ触媒に約1gのパティキュレートが堆積した時点での圧力センサの測定値から圧損を測定し、測定結果を図20に示した。二つの圧力センサの測定値の差を圧損とした。なお、パティキュレートの堆積の判断は、エンジンの運転時間で30分ごとに重量増加を確認することでなされた。

図 2 0 より、各実施例のフィルタ触媒は、比較例のフィルタ触媒よりも圧損が低くなっている。このことは、触媒層の高い均一性は、フィルタ触媒の使用時に圧損を生じにくくしていることがわかる。

さらに、平均細孔径、気孔率、均一性のそれぞれと圧損との関係を図 2 1 ～ 2 3 に示した。

図 2 1 より、（触媒層のピクセル数）／（外周の輪郭部分のピクセル数）で示される触媒層の均一性と圧損とは、高い相関関係を有していることがわかる。これに対し、図 2 2 に示された平均細孔径と圧損、図 2 3 に示された気孔率と圧損とは、相関関係が見られない。

以上、説明したように、各実施例のフィルタ触媒は、パティキュレートが堆積しても圧損の上昇が低く抑えられている。すなわち、エンジンに対して負荷の少ないフィルタ触媒となっている。

請求の範囲

1. 連続した細孔を有する耐熱性多孔質体よりなる触媒担体基材と、該触媒担体基材の表面上に形成されたパティキュレートを燃焼する触媒層と、を有するフィルタ触媒において、

該フィルタ触媒の断面のSEM写真を電子データ化し、電子データ化された画像で該触媒層の外周を形成するピクセル数と、該触媒層を形成するピクセル数との比が0.5以上であることを特徴とするフィルタ触媒。

2. 電子データ化された前記画像は、1～3 μm /ピクセルの倍率の画像である請求項1記載のフィルタ触媒。

3. 連続した細孔を有する耐熱性多孔質体よりなる触媒担体基材と、該触媒担体基材の表面上に形成されたパティキュレートを燃焼する触媒層と、を有するフィルタ触媒の該触媒層の状態を解析するフィルタ触媒の触媒層の解析方法であって、

該フィルタ触媒の断面のSEM写真を電子データ化し、電子データ化された画像で該触媒層の外周を形成するピクセル数と、該触媒層を形成するピクセル数との比からコート状態を解析することを特徴とするフィルタ触媒の触媒層の解析方法。

4. 電子データ化された前記画像は、1～3 μm /ピクセルの倍率の画像である請求項3記載のフィルタ触媒の触媒層の解析方法。

図1

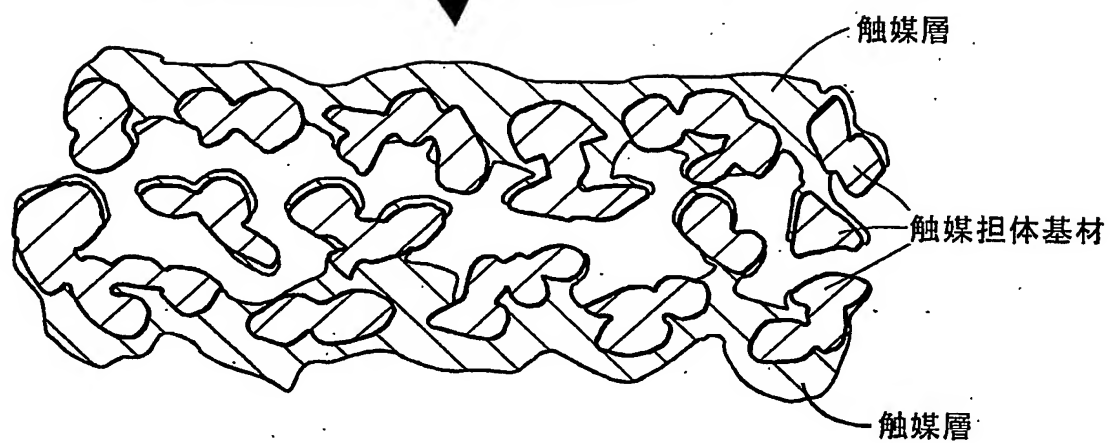
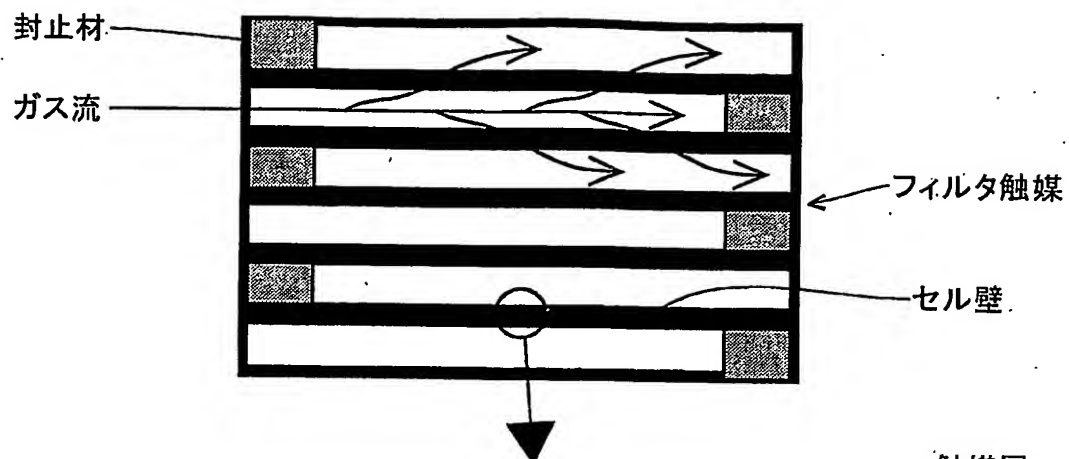


図2

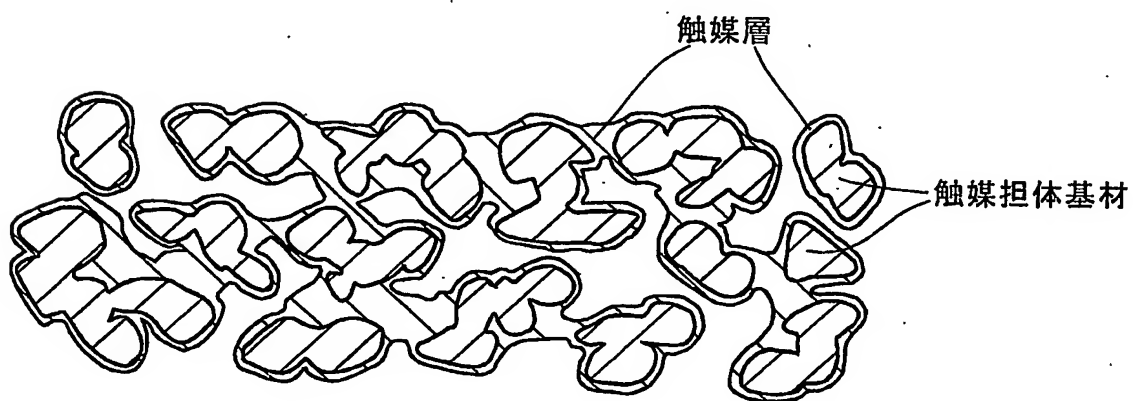


図3

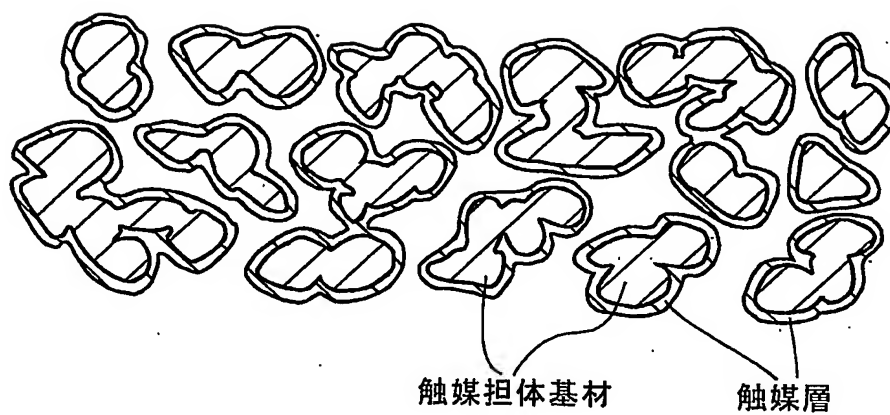


図4

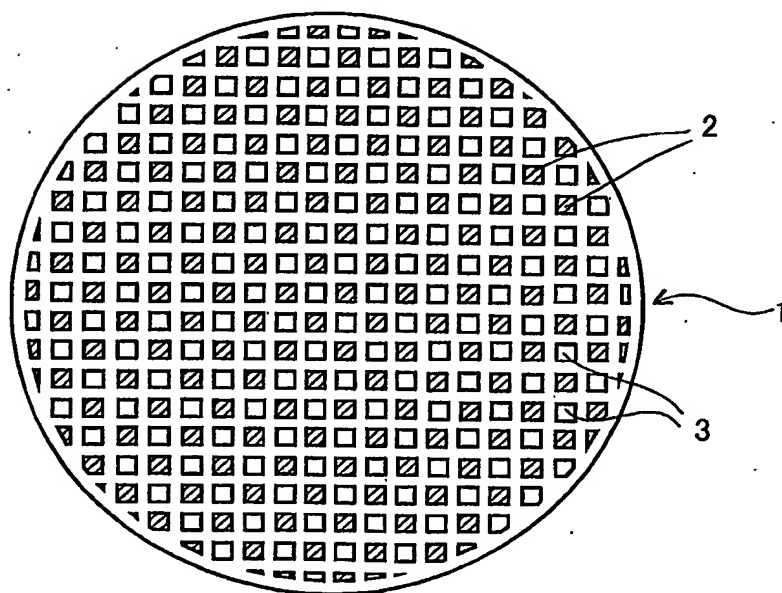


図5



図6



図7

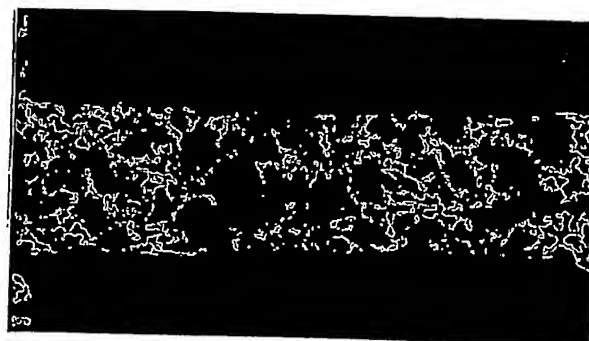


図8

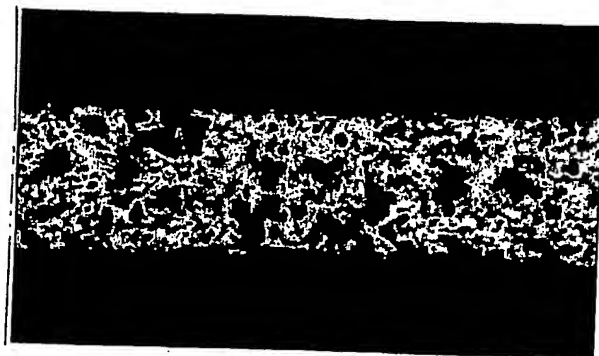


図9



図10

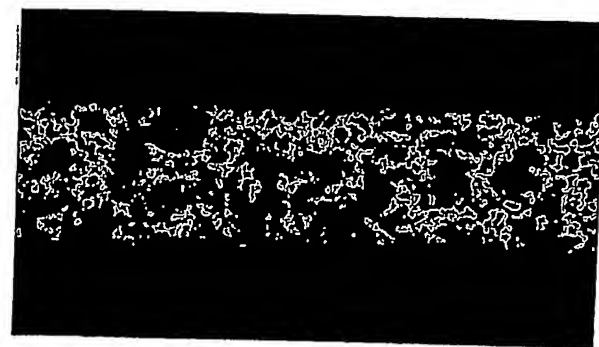


図11



図12



図13

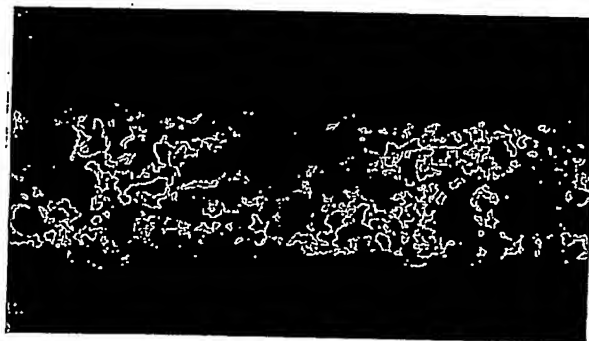


図14

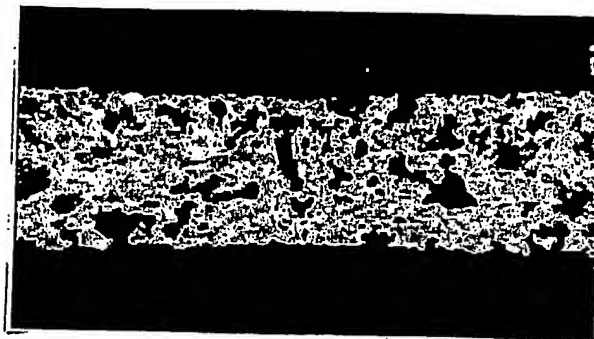


図15

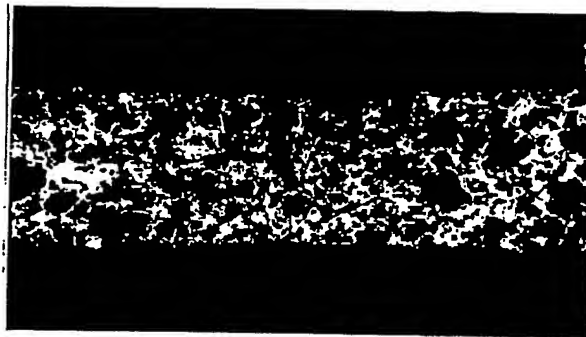


図16

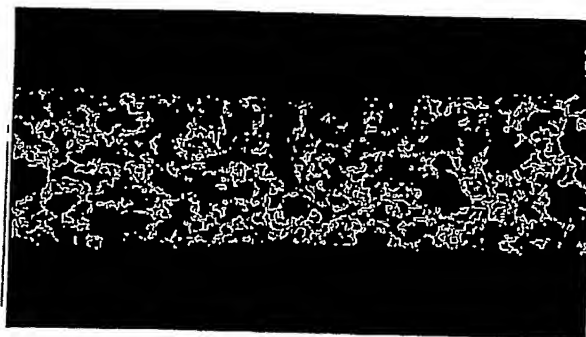


図17

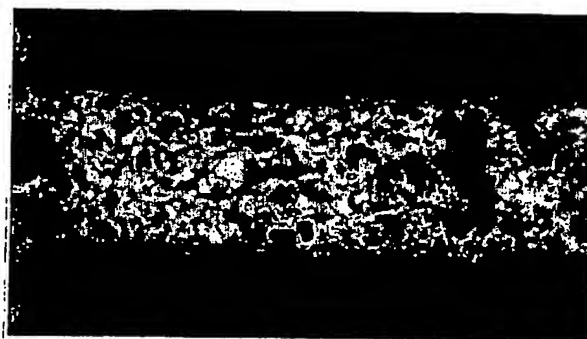


図18

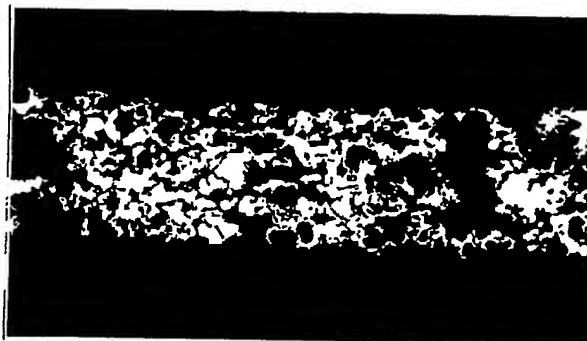


図19

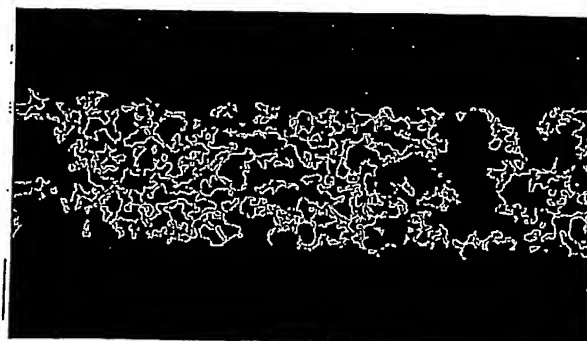


図20

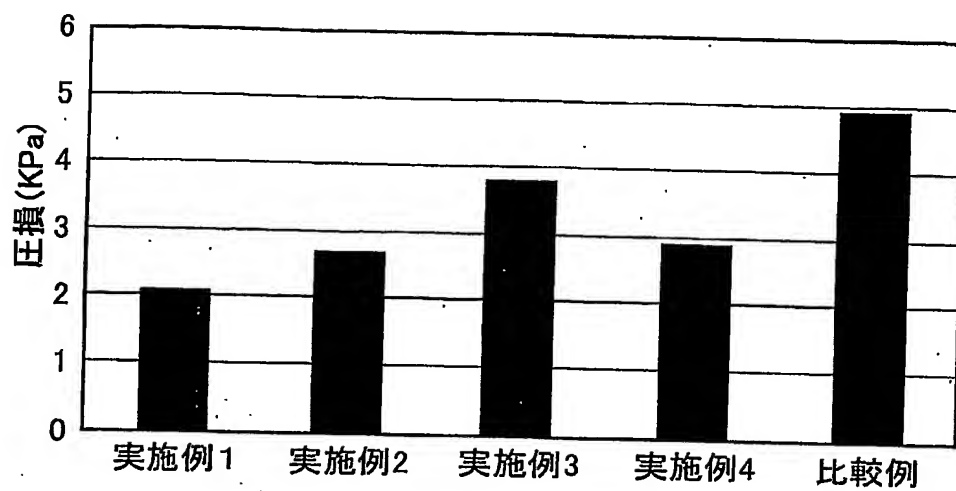


図21

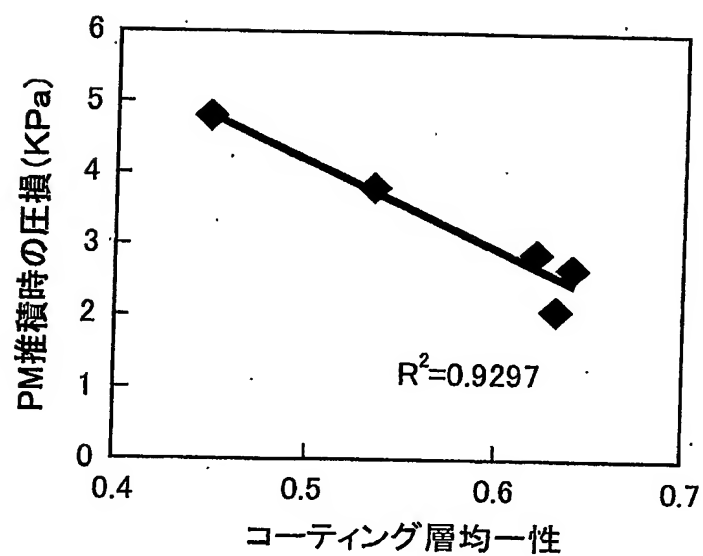


図22

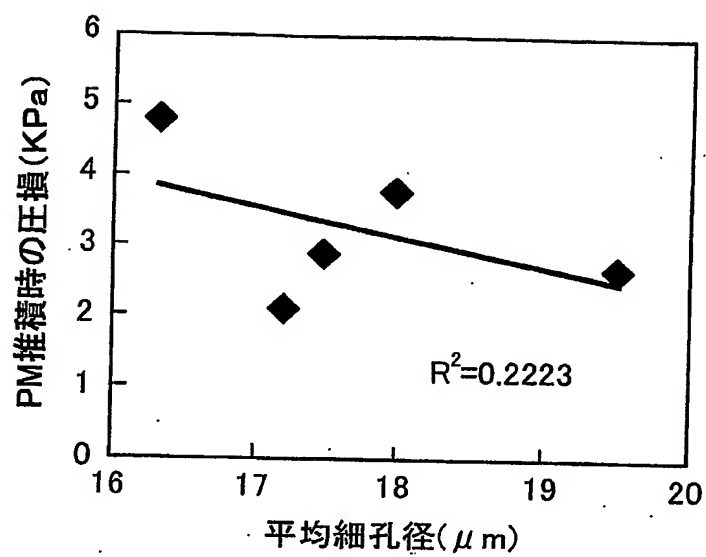
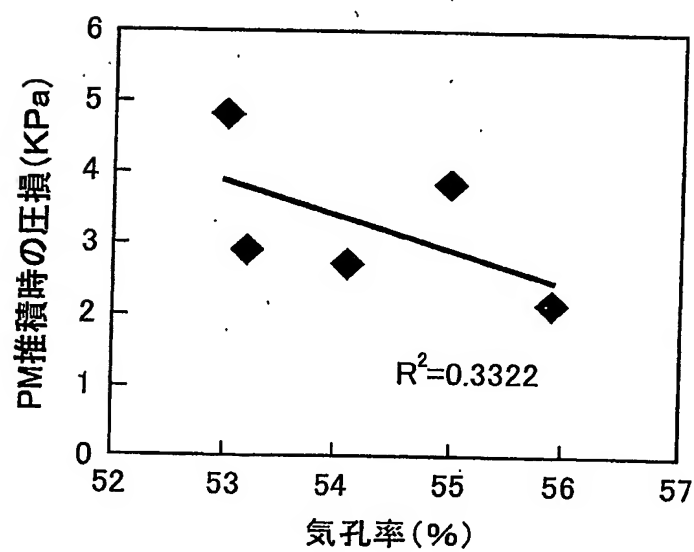


図23



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D39/14, 53/94, B01J35/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D39/14, 53/94, B01J35/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2003-236322 A (Hitachi Metals, Ltd.), 26 August, 2003 (26.08.03), Par. Nos. [0027] to [0029] & US 2003/0165662 A1 & EP 1316686 A2 | 1-4 |
| A | JP 2003-120256 A (Denso Corp.), 23 April, 2003 (23.04.03), Par. Nos. [0015] to [0017] & US 2003/0024220 A1 & DE 10235806 A | 1-4 |
| A | JP 2003-40687 A (NGK Insulators, Ltd.), 13 February, 2003 (13.02.03), Par. Nos. [0035] to [0045] & US 2003/0166450 A1 & EP 1298112 A1 | 1-4 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
25 April, 2005 (25.04.05)

Date of mailing of the international search report
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002530

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P, A | JP 2004-105792 A (Toyota Motor Corp.), 08 April, 2004 (08.04.04), Par. Nos. [0023] to [0026] & US 2004/0053781 A1 & EP 1398081 A1 | 1-4 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01D39/14, 53/94, B01J35/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01D39/14, 53/94, B01J35/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP 2003-236322 A (日立金属株式会社) 2003.08.26, 段落【0027】 - 【0029】 & US 2003/0165662 A1 & EP 1316686 A2 | 1-4 |
| A | JP 2003-120256 A (株式会社デンソー) 2003.04.23, 段落【0015】 - 【0017】 & US 2003/0024220 A1 & DE 10235806 A | 1-4 |
| A | JP 2003-40687 A (日本碍子株式会社) 2003.02.13, 段落【0035】 - 【0045】 & US 2003/0166450 A1 & EP 1298112 A1 | 1-4 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.04.2005

国際調査報告の発送日

17.05.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

服部 智

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q

8822

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| P, A | JP 2004-105792 A (トヨタ自動車株式会社) 2004.04.08, 段落【0023】 - 【0026】 & US 2004/0053781 A1 & EP 1398081 A1 | 1-4 |